

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-336196

(43)Date of publication of application : 05.12.2000

(51)Int.Cl.

C08J 7/06
 B32B 9/00
 B32B 27/36
 C23C 16/30
 G02B 1/11
 G02F 1/1335
 // C08L 1:12
 C08L 67:00

(21)Application number : 2000-081810

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 17.03.2000

(72)Inventor : NAKAJIMA TATSUJI

(30)Priority

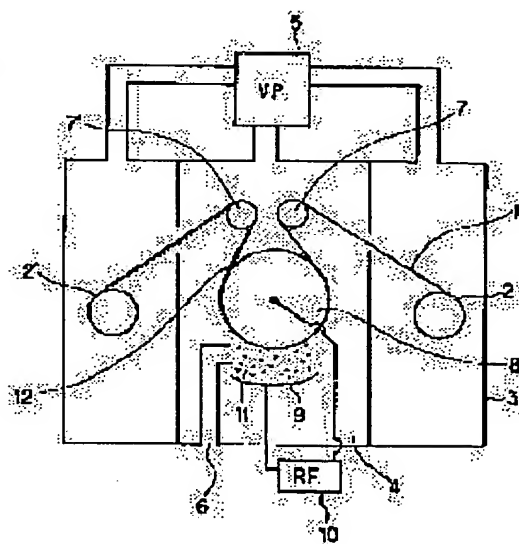
Priority number : 11077488 Priority date : 23.03.1999 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF LAMINATE FILM, AND REFLECTION-PREVENTING FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a laminate film by which the film useful as a reflection-preventing film can be produced at a temperature hardly causing the degradation or the like of a polymer film, at a high speed by forming a titanium oxide film on the polymer film at a regulated specific temperature by using a specified plasma CVD device.

SOLUTION: One or more layers of titanium oxide is formed on a polymer film at a regulated temperature of $(-10)-150^{\circ}\text{C}$ by a plasma CVD device capable of controlling the temperature of the polymer film to provide the objective film. The device preferably has at least a reaction chamber 4 into which a raw material gas is introduced (from a raw material gas-introducing opening 6), a temperature-controllable drum 8 for film-formation, and a plasma-generating means (with an electrode 9 and an electric source 10) for generating plasma 11 between the means and the drum 8. The web-like polymer film 1 is continuously conveyed to the reaction chamber 4 by the drum 8, and the titanium oxide film is formed on the film 1 under the control of the temperature of the film 1.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-336196

(P2000-336196A)

(43) 公開日 平成12年12月5日 (2000.12.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 J 7/06	CFD	C 0 8 J 7/06	CFDZ
	CEP		CEPZ
B 3 2 B 9/00		B 3 2 B 9/00	A
27/36		27/36	
C 2 3 C 16/30		C 2 3 C 16/30	
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 15 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-81810 (P2000-81810)

(22) 出願日 平成12年3月17日 (2000.3.17)

(31) 優先権主張番号 特願平11-77488

(32) 優先日 平成11年3月23日 (1999.3.23)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 中嶋 達司

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 100083839

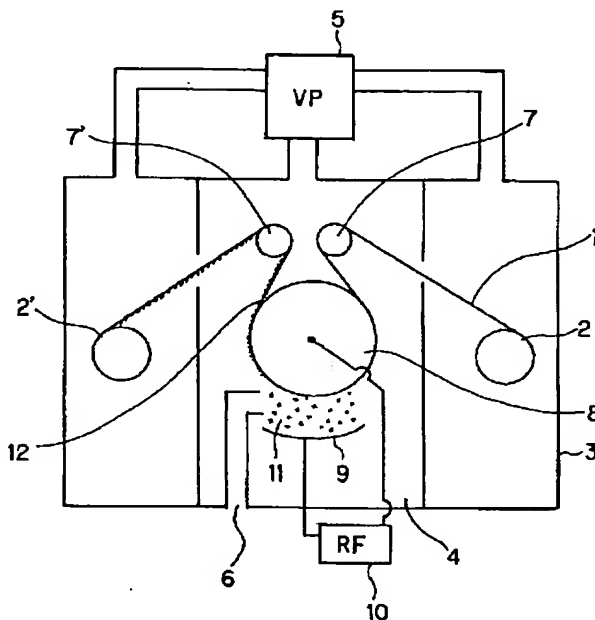
弁理士 石川 泰男

(54) 【発明の名称】 積層フィルムの製造方法および反射防止フィルム

(57) 【要約】

【課題】 高分子フィルムの分解、伸び、変形の生じない温度で酸化チタン膜の形成が可能で、かつ、酸化チタン膜及び酸化チタン膜とシリカ膜の積層膜の成膜速度が高く、加えて、反射防止層用として使用可能な光学的性能を有するものを形成しうる製造方法、およびその製造方法による反射防止フィルムを提供する。

【解決手段】 プラズマCVD法により酸化チタン膜及び酸化チタン膜とシリカ膜の積層膜を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高分子フィルムの温度制御が可能なプラズマ CVD 装置を用い、 $-10 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度に制御された高分子フィルム上に少なくとも一層の酸化チタン膜を形成することを特徴とする積層フィルムの製造方法。

【請求項 2】 前記プラズマ CVD 装置を用い、 $-10 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度に制御された高分子フィルムに少なくとも一層のシリカ膜を形成することを特徴とする請求項 1 記載の積層フィルムの製造方法。

【請求項 3】 前記プラズマ CVD 装置が、少なくとも原料ガスが導入される反応室と、温度コントロール可能な成膜用ドラムと、前記成膜用ドラムとの間にプラズマを発生させるプラズマ発生手段を有し、前記成膜用ドラムによりウェーブ状の高分子フィルムが連続的に原料ガスが導入された反応室内に搬送されることにより、前記高分子フィルムの温度制御が行なわれると同時に前記高分子フィルム上に膜が形成される装置であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の積層フィルムの製造方法。

【請求項 4】 前記反応室が、前記成膜用ドラムの外周に沿って複数配置されていることを特徴とする請求項 3 に記載の積層フィルムの製造方法。

【請求項 5】 屈折率が 2.0 以上 2.9 以下（波長 $\lambda = 550 \text{ nm}$ ）の少なくとも一層の酸化チタン膜が、高分子フィルム上にプラズマ CVD 法により積層されてなることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項 6】 前記高分子フィルムの前記酸化チタン膜が形成された面に、高分子フィルム上にプラズマ CVD 法により積層されてなるシリカ膜が形成されていることを特徴とする請求項 5 記載の反射防止フィルム。

【請求項 7】 最外層が前記シリカ膜であることを特徴とする請求項 6 記載の反射防止フィルム。

【請求項 8】 前記高分子フィルム上にハードコート層が形成され、前記ハードコート層上に前記プラズマ CVD 法で形成された膜が積層されていることを特徴とする請求項 5 から請求項 7 までのいずれかの請求項に記載の反射防止フィルム。

【請求項 9】 前記ハードコート層上に中屈折率層が形成されていることを特徴とする請求項 8 記載の反射防止フィルム。

【請求項 10】 前記高分子フィルムが一軸または二軸延伸ポリエステルフィルム、またはトリアセチルセルロースフィルムであることを特徴とする請求項 5 から請求項 9 までのいずれかの請求項に記載の反射防止フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プラズマ CVD 法で高分子フィルム上に酸化チタン膜等を形成するための積層フィルムの製造方法、およびこの製造方法により得

られる反射防止フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、CRT などのコンピューター、ワープロ、テレビ、表示板に使用される各種ディスプレイや、計器等の表示体、バックミラー、ゴーグル、窓ガラスなどには、ガラスやプラスチックなどの透明な基板が使用されている。そして、それらの透明な基材を通して、文字や図形その他の情報を読み取るため、透明な基材の表面で光が反射するとそれらの情報が読み取り難くなるという欠点がある。

【0003】 そこで、基材に反射防止機能を付与することが行われる。反射防止機能を付与するための方法としては、例えば、透明基材に直接、各種方法により酸化ケイ素（以下、「シリカ」とする場合がある。）、酸化ジルコニウム、酸化チタン、フッ化マグネシウムなどの無機化合物からなる反射防止膜を形成する方法がある。特に、酸化チタンは、高い屈折率を有するため、反射防止膜の高屈折率層に好適に使用される。しかし、直接透明基材に酸化チタン等を含む反射防止膜層を形成しようとすると、形成可能な透明基材の大きさ、厚さ、形状（表面が曲面等）に制約が多かった。

【0004】 そのため、透明な高分子フィルム上に、酸化チタン膜等からなる反射防止膜を形成し、その反射防止膜を形成した高分子フィルムを、反射防止機能を求められる基材に貼り合わせる方法が提案されている。この方式によれば、透明基材の形による制約を大幅に軽減することが可能となり、また、透明基材の表面に反射防止機能を付与するためのコストも低減することができる。

【0005】 ところで、酸化チタンの膜等の反射防止膜を形成するための手段としては、真空蒸着法やスパッタリング法、熱 CVD 法、あるいは、ゾルゲル法等によるウェットコーティングなどの方法がある。しかし、これらの方法で高分子フィルム上に酸化チタン膜を形成しようとした場合は、以下のような問題を生じる。

【0006】 チタンやチタン酸化物を原料とした真空蒸着法では、基材との密着性が悪い。また、チタンやチタン酸化物をターゲットとしたスパッタリング法では、酸化チタン膜の生成速度がきわめて遅い等の問題を生じる。

【0007】 次に、熱 CVD においては、基材の熱エネルギーによって原料ガスを酸化・分解して薄膜を形成する方法のため、基材を高温度にしなければならない。例えば、熱 CVD 法によって、酸化チタン膜を形成する場合の基材温度は $300 \sim 500^{\circ}\text{C}$ 程度が必要になる。このような高温を、高分子フィルム基材に加えると、高分子化合物の分解・酸化を生じるため、高分子フィルム上に熱 CVD 法で、酸化チタン膜を形成することは不可能である。

【0008】 また、ゾルゲル法等によるウェットコーテ

ィングにより、酸化チタン膜を形成する場合は、酸化チタン膜の薄膜化、膜質の均一化、膜厚制御が困難となる。酸化チタン膜を反射防止層として使用する場合には、数十nm～数百nmの厚さの均質な薄膜を、規定の厚さで面内厚さのバラツキなく形成しないと、設計で意図した光学的機能を発揮することができなくなってしまう。しかし、ゾルゲル法等によるウェットウェットコーティングの手法により反射防止層用の酸化チタン膜を形成した場合には、このような厳密な要求を満たすことは困難である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような実状のもととなされたものであって、高分子フィルム基材上に、反射防止層用の酸化チタン膜等を形成する場合において、高分子フィルムの分解、伸び、変形の生じない温度で成膜が可能で、かつ、成膜速度が高く、加えて、反射防止フィルムとして使用可能な光学的性能を有する積層フィルムの製造方法、およびその製造方法により得られる反射防止フィルムを提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成するために、請求項1において、高分子フィルムの温度制御が可能なプラズマCVD装置を用い、 $-10 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度に制御された高分子フィルム上に少なくとも一層の酸化チタン膜を形成することを特徴とする積層フィルムの製造方法を提供する。

【0011】高分子フィルム上に酸化チタン膜を成膜する際にプラズマCVD法を用いることにより、当該フィルムの表面温度を $-10 \sim 150^{\circ}\text{C}$ に保持することができ、よってフィルムの分解、伸び、変形を生じることなく簡便に酸化チタン膜を成膜することが可能となる。ここで、プラズマCVD法とは、所定のガスが導入された反応室内でプラズマ生成することにより原子または分子ラジカル種が生成されて固体表面に付着し、多くの場合表面反応によってさらに揮発性分子を放出して固体表面に取り込まれる現象を利用した成膜方法である。

【0012】上記請求項1に記載された発明においては、請求項2に記載するように、上記プラズマCVD装置を用い、 $-10 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度に制御された高分子フィルムに少なくとも一層のシリカ膜を形成するようにしてもよい。

【0013】上記請求項1または請求項2に記載の発明においては、請求項3に記載するように、上記プラズマCVD装置が、少なくとも原料ガスが導入される反応室と、温度コントロール可能な成膜用ドラムと、上記成膜用ドラムとの間にプラズマを発生させるプラズマ発生手段を有し、上記成膜用ドラムによりウェブ状の高分子フィルムが連続的に原料ガスが導入された反応室内に搬送されることにより、上記高分子フィルムの温度制御が行なわれると同時に上記高分子フィルム上に膜が形成さ

れる装置であることが好ましい。

【0014】このような装置を用いることにより、ウェブ状の高分子フィルム、中でも長尺のフィルム上に連続的に酸化チタン膜や酸化チタン膜とシリカ膜との複合膜を形成することが可能となる。また、上記フィルムは成膜用ドラムにより搬送され、かつ当該成膜用ドラム上において上記酸化チタン膜等が成膜される。したがって、成膜用ドラムの温度を制御することにより上記高分子フィルムの変形等が生じない低温状態での成膜が可能となる。ここで、プラズマ発生用手段としては例えば、電源に接続された電極、コイル、アンテナ、または電磁波導入用の窓等が挙げられる。

【0015】上記請求項3に記載の発明で用いられるプラズマCVD装置は、請求項4に記載するように、上記反応室が、上記成膜用ドラムの外周に沿って複数配置されているものであってもよい。複数の反応室が配置されていれば、例えば酸化チタン膜の原料となる原料ガスと、シリカ膜の原料となる原料ガスとを別の反応室に導入しておくことにより、一回の操作で酸化チタン膜とシリカ膜とを製造することが可能となる等の利点を有するからである。また、成膜用ドラムについても、複数配置されていてもよい。

【0016】本発明は、請求項5に記載するように、屈折率が2.0以上2.9以下(波長 $\lambda = 550\text{nm}$)の少なくとも一層の酸化チタン膜が、高分子フィルム上にプラズマCVD法により積層されてなることを特徴とする反射防止フィルムを提供する。

【0017】高分子フィルム上に積層された酸化チタン膜がプラズマCVD法により形成されたものであるもので、酸化チタン膜が必要な屈折率を有し、かつ高分子フィルムの劣化等のない高品質な反射防止フィルムとすることができる。また、当該酸化チタン膜に求められる光学特性として、屈折率が2.0以上(波長 $\lambda = 550\text{nm}$)が要求される。これは、当該屈折率が2.0に満たないものは酸化チタン膜自体の成膜が不完全であり、反射防止フィルムの製品として求められる基準を下回るからである。また、通常酸化チタン膜の屈折率が2.9以上(波長 $\lambda = 550\text{nm}$)となることはあり得ないため、本発明における酸化チタン膜の屈折率の上限は2.9とした。

【0018】上記請求項5に記載された発明においては、請求項6に記載するように、前記高分子フィルムの前記酸化チタン膜が形成された面に、高分子フィルム上にプラズマCVD法により積層されてなるシリカ膜が形成されている反射防止フィルムであってもよい。

【0019】上記請求項6に記載された発明においては、請求項7に記載するように、最外層が上記シリカ膜であることが好ましい。シリカ膜は酸化チタン膜と比べ屈折率が低く、反射率も小さいことから、反射防止フィ

ルムの最外層として用いた場合に反射防止効果が大きいからである。また、シリカ膜は比較的その表面エネルギーが小さいため防汚性、撥水性を備えている。従って、反射防止フィルムに防汚性、撥水性をも付与することができるからである。

【0020】上記請求項5から請求項7までのいずれかの請求項に記載され反射防止フィルムにおいては、請求項8に記載するように、上記高分子フィルム上にハードコート層が形成され、上記ハードコート層上に上記プラズマCVD法で形成された膜が積層されている反射防止フィルムであることが好ましい。このようにハードコート層を設けることにより、反射防止フィルムに耐擦傷性をもたせることができるからである。

【0021】また上記請求項8に記載された発明においては、請求項9に記載するように、上記ハードコート層上に中屈折率層が形成されていることが好ましい。このように中屈折率層を形成することにより、反射防止効果を向上させることができるからである。

【0022】上記請求項5から請求項9までのいずれかの請求項に記載の発明においては、請求項10に記載するように、上記高分子フィルムが一軸または二軸延伸ポリエステルフィルム、またはトリアセチルセルロースフィルムであることが好ましい。ポリエステルフィルムは、透明性、耐熱性に優れているため、種々の用途における反射防止フィルムとして用いることができ、またトリアセチルセルロースフィルムも光学異方性を持ってないという点でポリエステルフィルムと同様に反射防止フィルムに適しているからである。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明について具体的に説明する。本発明の積層フィルムの製造方法は、高分子フィルムの温度制御が可能なプラズマCVD装置を用い、 $-10 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度に制御された高分子フィルム上に少なくとも酸化チタン膜を形成することを特徴とするものである。

【0024】本発明に用いられるプラズマCVD装置としては、高分子フィルムの温度制御が可能なものであれば特に限定されるものでなく、電源周波数やプラズマ生成方式においても特に制限はない。このようなプラズマCVD装置を用いて高分子フィルム上に酸化チタン膜を形成した積層フィルムの製造方法について、図1を用いて説明する。

【0025】まず、ウェーブ状の高分子フィルム1が基材巻き出し部2より巻きだされて、真空容器3中のプラズマCVDの反応室4に導入される。この反応容器3の全体は、真空ポンプ5により排気される。また、同時に反応室4には、原料ガス導入口6より規定流量の有機チタン化合物ガスと酸素ガスが供給され、反応室4の内部は、常に一定圧力のこれらのガスで満たされている。

【0026】次に、基材巻き出し部2より巻き出され、

反応室4に導入された高分子フィルム1は、反転ロール7を経て、成膜用ドラム8に巻き付き、成膜用ドラム8の回転と同期しながら反転ロール7'の方向に送られていく。この時、成膜用ドラム8は、温度コントロールが可能であり、この時、高分子フィルム1の表面温度と成膜用ドラム8の表面温度はほぼ等しい。従って、プラズマCVD時に酸化チタンが堆積する高分子フィルム1の表面温度、すなわちプラズマCVDの成膜温度を任意にコントロールできる。この例においては、プラズマCVDにより酸化チタン膜12を高分子フィルム1上に成膜する場合の成膜温度を、その時の成膜用ドラム8の表面温度により表示する。

【0027】電極9と成膜用ドラム8との間には、電源10によりRF電圧が印加される。このとき、電源の周波数は、ラジオ波に限らず、直流からマイクロ波まで適当な周波数を使用することも可能である。そして、電極9と成膜用ドラム8の間にRF電圧を印加することにより、この両電極の周辺にプラズマ11が発生する。そして、このプラズマ11中では有機チタン化合物ガスと酸素ガスが反応し、酸化チタンを生成して成膜用ドラム8に巻き付いた高分子フィルム1上に堆積して、酸化チタン膜12が形成される。その後、酸化チタン膜12が表面に形成された高分子フィルム1は、反転ロール7'を経て、基材巻き取り部2'で巻き取られる。

【0028】上記のように、本発明においては、プラズマ11により有機チタン化合物ガスと酸素ガスが化学反応して生成した酸化チタンが、成膜用ドラム8により適切な温度に冷却された高分子フィルム1上に堆積して、酸化チタン膜を形成するので、高分子フィルム1が高温にさらされ、伸び、変形、カール等することなく、酸化チタン膜12の形成が可能である。さらに、本発明のプラズマCVD法においては、材料ガス流量・圧力、放電条件、高分子フィルム1の送りスピードのコントロールにより、形成される酸化チタン膜12の屈折率、膜厚等を広範囲でコントロールしうするため、材料を変更することなく、所望の光学特性の膜を得ることができる。

【0029】以下に本発明に使用される材料、条件等を更に詳しく説明する。

【0030】本発明の有機チタン化合物として使用可能な材料としては、 $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ (チタンテトラ*i*-プロポキシド)、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ (チタンテトラメトキシド)、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (チタンテトラエトキシド)、 $\text{Ti}(\text{n-OC}_3\text{H}_7)_4$ (チタンテトラ*n*-プロポキシド)、 $\text{Ti}(\text{n-OC}_4\text{H}_9)_4$ (チタンテトラ*n*-ブトキシド)、 $\text{Ti}(\text{t-OC}_4\text{H}_9)_4$ (チタンテトラ*t*-ブトキシド)のチタンアルコキシドが挙げられる。そのなでも、 $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ (チタンテトラ*i*-プロポキシド)、 $\text{Ti}(\text{t-OC}_4\text{H}_9)_4$ (チタンテトラ*t*-ブトキシド)が蒸気圧が高いという理由で好適である。

【0031】また、これらの有機チタン化合物は、液体気化器で蒸発されて有機チタン化合物ガスの状態で反応室に導入される。反応室内には、酸素ガスも導入される。この酸素ガスは、有機チタン化合物ガスと反応して酸化チタンを生成するための反応ガスとしての役割を担っている。また、希ガスを有機チタン化合物ガスのキャリアガスとして使用する場合もある。酸素ガスと有機チタン化合物ガスの流量比（酸素ガス／有機チタン化合物ガス）は、5以上であることが望ましい。この範囲より小さいと、膜中に混入する炭素量が増加し形成された酸化チタン膜の屈折率が減少する。反応室内の好適な圧力は、1 Torr 以下である。圧力が1 Torr より大きくなると、形成された酸化チタン膜の屈折率、機械的強度の低下という問題が生じるからである。また、有機チタン化合物ガスの分圧は、 10^{-1} Torr 以下であることが好ましい。有機チタン化合物ガスの分圧が 10^{-1} Torr より大きくなると、反応室内で有機チタン化合物が液化するという問題が生じる。

【0032】本発明の使用可能な高分子フィルムとしては、透明性が必要であるが、例えば、トリアセチルセルロースフィルム、ジアセチルセルロースフィルム、アセテートブチレートセルロースフィルム、ポリエーテルサルホンフィルム、ポリアクリル系フィルム、ポリウレタン系フィルム、ポリエステルフィルム、ポリカーボネイトフィルム、ポリスルホンフィルム、ポリエーテルフィルム、トリメチルペンテンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、アクリロニトリルフィルム、メタクリロニトリルフィルム等が挙げられる。さらには、無色透明のフィルムがより好ましく使用できる。中でも、一軸または二軸延伸ポリエステルフィルムが透明性、耐熱性に優れ、好適に用いられ、光学異方性のない点でトリアセチルセルロースも好適に用いられる。高分子フィルムの厚みは、通常は $6\mu\text{m}$ ～ $188\mu\text{m}$ 程度のものが好適に用いられる。

【0033】本発明においては、成膜用ドラムは、温度コントロールが可能なので、プラズマCVD時に酸化チタンが堆積する高分子フィルムの表面温度、すなわちプラズマCVDの成膜温度を任意にコントロールできる。この成膜温度は、 $-10\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度で行う。この温度が -10°C より低くなると、形成される酸化チタン膜の屈折率が低下するので好ましくない。また、成膜温度が 150°C を超えると、本発明で使用可能な基材の高分子フィルムの熱変形温度より高くなってしまうための成膜時の伸び、変形、カール等の問題を生じ好ましくない。

【0034】さらに、反射防止フィルムにわずかなうねり、変形、伸びも許されない高品質を要求される場合や、基材の高分子フィルムが $10\mu\text{m}$ 未満と薄く熱による伸び変形を受け易い場合は、 -10°C から高分子フィルムの T_g 以下の温度で酸化チタン膜のプラズマCVD

成膜を行うことが特に望ましい。

【0035】上記図1に示す例では、成膜用ドラムに高分子フィルムを密着させ、この成膜用ドラムの温度を制御することにより、高分子フィルムの温度制御を行っていたが、本発明はこれに限定されるものでなく、プラズマCVDによる膜が形成される際の高分子フィルムの温度が制御できる方法であれば、例えば、反応室内の雰囲気温度を制御することにより高分子フィルムの温度制御を行う方法や、予め高分子フィルムを所定の温度とした後反応室内に送入する方法等、特に限定されるものではない。

【0036】プラズマCVD装置を用い、 $-10\sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲内に制御された高分子フィルム上に酸化チタン膜に加えてシリカ膜を形成する方法は、酸化チタン膜と同様である。

【0037】本発明においてシリカ膜を形成するための原料としては、シラン、ジシラン、ヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）、テトラメチルジシロキサン（TMDSO）、メチルトリメトキシシラン（MTMOS）、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ジエチルシラン、プロピルシラン、フェニルシラン、テトラメトキシシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、テトラエトキシシラン等のSi系化合物を用いることが可能である。

【0038】また、酸化チタン、シリカ膜の作製には、図2に示すようなプラズマCVD装置を用いることも可能である。当該プラズマCVD装置は容量結合型のプラズマCVD装置であり、その基本的構造及び原理は図1の装置と同様である。従って、当該装置においてもウェーブ状の高分子フィルム21は基材巻き出し部22より巻きだされて、真空容器23中の反応室（a, b, c）に導入される。そして、当該反応室内の成膜用ドラム24上で所定の膜が形成され、基材巻き取り部26により巻き取られる。

【0039】図2に示す装置と図1に示す装置との差は、図1に示す装置においては、フィルム上に酸化チタン膜を形成するための反応室は一つしか設置されていないが、図2に示すプラズマCVD装置は、複数（3つ）の反応室を有している点にある。夫々の反応室（a, b, c）は隔離壁25で隔離されることで形成されている。ここで、以下の説明の便宜上、当該3つの反応室を右側から反応室a、反応室b、反応室cとする。そして、各反応室には、夫々電極版a1、b1、c1及び原料ガス導入口a2、b2、c2が設置されている。

【0040】各反応室（a, b, c）は、成膜用ドラム24の外周に沿って設置されている。これは、積層膜が形成される高分子フィルムは、図1に示す例で説明したように成膜用ドラム24と同期しながら反応室内に挿入され、かつ成膜用ドラム上において積層膜を形成するものであることから、このように配置することにより連続

して各膜を積層することができるからである。なお、図 2 に示す装置では反応室の数を 3 室としたが、本発明の積層フィルムの製造方法に用いるプラズマ CVD 装置としてはこれに限定されるものではなく、必要に応じて変更することができる。

【0041】上述したようなプラズマ CVD 装置によれば、各反応室へ導入する原料ガスを変化させることにより、夫々の反応室内で独立して膜を形成することが可能であることから、例えば、酸化チタン膜とシリカ膜との積層膜を高分子フィルム上に形成する場合は、反応室 a 10 に有機チタン化合物を含むガスを導入し、反応室 b と反応室 c にはケイ素を含むガスを導入することにより、高分子フィルム 21 が成膜用ドラム 25 を経て基材巻き取り部 26 へ巻き取られるまでに当該高分子フィルム 21 上に酸化チタン膜とシリカ膜とが形成された積層フィルムを形成することが可能となる。

【0042】さらに、上記の場合において反応室 b と反応室 c とに導入されたガスは、ケイ素を含むガスであるが、各々の反応室内の条件、例えばガスの流量や圧力、放電条件等を変化させることにより、反応室 b と反応室 c 20 とで形成されるシリカ膜の特性を変化させることも可能である。当該装置により酸化チタン膜、シリカ膜、またこれらの膜の厚さや屈折率等を自在に組み合わせることが可能となる。

【0043】また、必ずしも夫々の反応室に異なる原料ガスを導入する必要もなく、例えば図 2 に示す反応室 a, b, c 全てに有機チタン化合物を含むガスを導入することで酸化チタン膜を形成し、その後一旦反応室 a, b, c に導入されたガスを全て抜き、改めてケイ素を含むガスを反応室 a, b, c に導入して上記酸化チタン膜の上にシリカ膜を形成することも可能である。 30

【0044】本発明においては、上述した図 1 に示すような装置で複数回高分子フィルムを処理することにより、高分子フィルム上に酸化チタン膜とシリカ膜とが形成された積層フィルムを形成するようにしてもよいし、上述したように図 2 に示す装置を用いて一回で高分子フィルムを処理することにより、高分子フィルム上に酸化チタン膜とシリカ膜とが形成された積層フィルムを形成するようにしてもよい。また、図 2 に示す装置を用いて複数回高分子フィルムを処理することにより、酸化チタン膜とシリカ膜とが交互に複数層積層された積層フィルムを得ることも可能である。 40

【0045】次に、本発明の反射防止フィルムについて説明する。

【0046】本発明の反射防止フィルムは、高分子フィルム上に少なくとも一層のプラズマ CVD 法で形成された屈折率が 2.0 以上 2.9 以下の酸化チタン膜を有することを特徴とするものである。このような反射防止フィルムは、成膜時に温度制御を行えば -10 ~ 150℃ の温度範囲内で高分子フィルム上に酸化チタン膜を積層 50

することによって、高分子フィルムの劣化等のない高品質な反射防止フィルムとすることができる。

【0047】以下、本発明の反射防止フィルムについて図面を参照して具体的に説明する。図 3 は、本発明の反射防止フィルムの一例を示すものである。この例に示される反射防止フィルムは、高分子フィルムとしてポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムを用い、この PET フィルム上にハードコート層、中屈折率層、酸化チタン膜、低屈折率層であるシリカ膜を順次積層されて 10 なるものである。

【0048】また、本発明の反射防止フィルムは高分子フィルム上に少なくとも一層ずつの酸化チタン膜とシリカ膜が積層されているものである。

【0049】シリカ膜の形成位置は、特に限定されるものでなく、酸化チタン膜の上層に形成されていても下層に形成されていてもよいが、最外層にシリカ膜が形成されるような層構成とすることが好ましい。シリカ膜は酸化チタン膜と比べ屈折率が低く、反射率も小さいことから、反射防止フィルムの最外層として用いた場合に反射防止効果が大きいからである。また、シリカ膜は比較的その表面エネルギーが小さいため防汚性、撥水性を備えている。従って、反射防止フィルムに防汚性、撥水性をも付与することができるからである。

【0050】本発明の反射防止フィルムにおいては、上記酸化チタン膜とシリカ膜との積層が上記図 3 に示す例のように、各々一層ずつ形成されたものであってもよいが、例えば、図 4 に示すような酸化チタン膜とシリカ膜とが各々二層ずつ高分子フィルムに形成されているもの等の複数層ずつ形成されたものであってもよい。このような構成とすることにより、反射防止効果が向上するからである。

【0051】また、本発明においては、上記図 3 および図 4 の例に示すように高分子フィルム上にハードコート層を設けてもよい。このようにハードコート層を設けることにより反射防止膜の機械的強度を増加することができるからである。このハードコート層の形成位置は、高分子フィルム上であって、例えば酸化チタン膜等プラズマ CVD 法により形成された層の下側の層として形成されることが好ましい。

【0052】さらに、本発明の反射防止フィルムにおいては、例えば図 3 に示す例のように、必要に応じて中屈折率層を形成してもよい。この中屈折率層は、高分子フィルムの屈折率と上記プラズマ CVD 法により形成された酸化チタン膜の屈折率との中間の屈折率を有するものであり、このような中屈折率層を酸化チタン膜と高分子フィルムとの間に設けることにより、さらに反射防止効果を向上させることができる。

【0053】次に、上記本発明の反射防止フィルムを構成する各層について説明する。

【0054】(酸化チタン膜) 本発明における酸化チタ 50

ン膜は、プラズマCVD法により高分子フィルム上に積層され、屈折率が2.0以上2.9以下(波長 $\lambda=550\text{nm}$)のものであれば特に限定されるものではない。

【0055】ここで、酸化チタン膜の屈折率は上記範囲の中でも、2.0~2.5($\lambda=550\text{nm}$)が好ましく、2.0~2.3($\lambda=550\text{nm}$)が特に好ましい。反射防止フィルムを形成する際においては、酸化チタン膜の屈折率は積層されている他の膜との関係で相対的に決定することが好ましく、積層膜全体としてのバランスにより反射防止効果を奏するものであるが、一般的な積層構造とした場合における酸化チタン膜の屈折率は上記のような範囲であることが好ましい。

【0056】本発明においては、特に高分子フィルムの温度が $-10\sim 150^\circ\text{C}$ に制御されて酸化チタン膜が積層された反射防止フィルムが好ましい。このようにして積層された酸化チタン膜は、基材に伸びや変形もなく膜厚分布に優れており反射防止フィルムとして好適である。

【0057】本発明においては、特に、連続的に製造でき、かつ高分子フィルムの温度制御も正確に行うことができる点等の理由から、少なくとも原料ガスが導入される反応室と、温度コントロール可能な成膜用ドラムと、上記成膜用ドラムとの間にプラズマを発生させるプラズマ発生手段を有し、上記成膜用ドラムによりウェーブ状の高分子フィルムが連続的に原料ガスが導入された反応室内に搬送されることにより、上記高分子フィルムの温度制御が行なわれると同時に上記高分子フィルム上に膜が形成されるプラズマCVD装置、具体的には上述した図1に示すようなプラズマCVD装置により形成された酸化チタン膜を有する反射防止フィルムであることが好ましい。

【0058】また、反射防止フィルムにおける酸化チタン層に求められる光学特性は、その酸化チタン膜の屈折率が2.0以上であることが要求されるが、光学特性として屈折率が2.0以上を有していたとしても、基材に伸びや変形当該ある場合には製品としては不良品となることが多い。よって基材の被熱による変形、それに起因する酸化チタン膜の成膜阻害が起きないようにするためには、上記のように成膜温度をコントロールすることが好ましい。

【0059】(低屈折率層)本発明における低屈折率層は、上述したように酸化チタン膜と共に高分子フィルム上に形成され、これにより反射防止フィルムの反射防止効果を向上させるものである。低屈折率層の中でも、シリカ膜がプラズマCVD法により形成されたものが好ましく、特に好ましくは、高分子フィルムの温度が $-10\sim 150^\circ\text{C}$ に制御されてシリカが積層された反射防止フィルムが好ましい。このようにして積層されたシリカ膜は、膜厚分布に優れており反射防止フィルムとして好適である。また、低屈折率層としては屈折率が1.3~

1.5のものが好ましく、その範囲にあるものとしては、例えば前記シリカ膜以外にも、フッ化マグネシウムや酸フッ化ケイ素等を用いてもよい。光学特性に関し、低屈折率材料に求められる物性はフッ化マグネシウムや酸フッ化ケイ素の方が前記シリカ膜よりも優れている。しかしながら、フッ化マグネシウム等は、機械強度や耐湿性等がシリカ膜に比べ劣るので、その用途によっては、強度層やバリア層を積層する等の手段との併用が好ましい。その点において、シリカ膜については、前記フッ化マグネシウム等の用に併用手段等を特に必要とせず、総合的には最も好適である。

【0060】本発明においては、上述した酸化チタン膜と同様の理由から、少なくとも原料ガスが導入される反応室と、温度コントロール可能な成膜用ドラムと、上記成膜用ドラムとの間にプラズマを発生させるプラズマ発生手段を有し、例えば、上記成膜用ドラムによりウェーブ状の高分子フィルムが連続的に原料ガスが導入された反応室内に搬送されることにより、上記高分子フィルムの温度制御が行なわれると同時に上記高分子フィルム上に膜が形成されるプラズマCVD装置により形成された低屈折率層を有する反射防止フィルムであることが好ましい。

【0061】中でも、上記反応室が成膜用ドラムの外周に沿って少なくとも2室形成されたCVD装置、具体的には上述した図2に示すようなプラズマCVD装置により形成された低屈折率層を有する反射防止フィルムであることが好ましい。上記反応室にそれぞれ酸化チタン膜の原料と、低屈折率層用の原料を導入して反射防止フィルムの製造を行うことにより、一回の処理で酸化チタン膜と低屈折率層とが形成された反射防止フィルムを形成することができるからである。

【0062】(高分子フィルム)本発明の反射防止フィルムに使用することができる高分子フィルムは、可視光域で透明な高分子フィルムであれば特に限定されるものではない。具体的には、上述した積層フィルムの製造方法で説明したものをを用いることができる。本発明においては、中でも、一軸または二軸延伸ポリエステルフィルムが透明性、耐熱性に優れていることから好ましく、特に好ましくはポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムである。また、トリアセチルセルロースフィルムも光学異方性を持ってないという点で同様に反射防止フィルムに適している。

【0063】このような高分子フィルムの厚みは、通常は $6\mu\text{m}\sim 188\mu\text{m}$ 程度のものが用いられる。

【0064】(ハードコート層)本発明に用いられるハードコート層は、本発明の反射防止フィルムに強度を持たせることを目的として形成される層である。従って、反射防止フィルムの用途によっては必ずしも必要なものではない。

【0065】このようなハードコート層を形成するため

の材料としては、同様に可視光域で透明な材料であり反射防止フィルムに強度をもたせることができるのであれば特に限定されるものではなく、例えばUV硬化型アクリル系ハードコートや熱硬化型シリコン系コーティング等を用いることができる。

【0066】本発明に用いられるハードコート層の肉厚は、通常1～30 μ mの範囲内である。また、このようなハードコート層の製造方法は、通常のコーティング方法を用いることも可能であり特に限定されるものではない。

【0067】(中屈折率層)本発明における中屈折率層は、反射防止機能を高めるために用いられる層であり、上記ハードコートと同様に必ずしも必要なものではない。このような中屈折率層は、可視光域で透明であり、かつ屈折率が1.5～2.0の範囲内となる物質で形成された層であれば特に限定されるものではない。具体的な中屈折率層を形成するための物質としては、例えば、 Al_2O_3 、 SiN 、 $SiON$ や、 ZrO_2 、 SiO_2 、 ZnO_2 の微粒子を有機ケイ素化合物等に分散したもの等が好適に用いられる。また、中屈折率層は必ずしも一層である必要もなく複数の異なった層を積層して全体として上記の屈折率となるような層構成とすることにより当*

<成膜条件>

印加電力	2kW
チタンテトライソプロポキシドガス流量	100sccm
酸素ガス流量	1000sccm
成膜用ドラム表面温度(成膜温度)	0℃

【0072】上記のガス流量単位sccmは、standard cubic cm per minuteのことである。

※フィルム上に形成した酸化チタン膜の測定結果を以下に示す。

30 【0074】

【0073】以上の条件でポリエチレンテレフタレート※

<酸化チタン膜測定結果>

膜厚	233nm
成膜速度	2330nm・m/min
組成	Ti:O:C=27:53:20
屈折率($\lambda=550nm$)	2.00

酸化チタンの構造は、アモルファスであった。

【0075】

<酸化チタン膜測定に使用した装置>

膜厚測定	エリプソメーター
型番	UVISEL™
メーカー	JOBIN YVON
組成分析光電子分光	
型番	ESCALAB220i-XL
メーカー	VG Scientific
屈折率測定	エリプソメーター
型番	UVISEL™
メーカー	JOBIN YVON
構造測定	X線回折装置
型番	RINT 1500
メーカー	理化学電機株式会社

【0076】以上に示した酸化チタン膜の形成結果のごとく、成膜温度0℃において、屈折率2.00の均質な酸化チタン膜が、成膜速度2330nm・m/minと

いう高い成膜速度で、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に形成できた。また、この酸化チタン膜をエリプソメーターで測定した結果、 $\lambda=550nm$ での消衰係

数 0.001 で着色の問題が無いものであった。加えて、酸化チタン膜成膜後の、ポリエチレンテレフタレートフィルムは、わずかな伸び、変形も無く良好な状態であった。

【0077】（実施例 2）成膜温度が 80℃であること *
 <酸化チタン膜測定結果>

膜厚
 成膜速度
 組成
 屈折率 ($\lambda = 550 \text{ nm}$)

酸化チタンの構造は、アモルファスであった。

【0079】以上に示した酸化チタン膜の形成結果のごとく、成膜温度 80℃において、屈折率 2.23 の均質な酸化チタン膜が、高い成膜速度で、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に形成できた。また、ポリエチレンテレフタレートフィルムの T_g (90℃) 以下の温度で酸化チタン成膜を行ったため、成膜後のポリエチレン※

<酸化チタン膜測定結果>

膜厚
 成膜速度
 組成
 屈折率 ($\lambda = 550 \text{ nm}$)

酸化チタンの構造は、アモルファスであった。

【0082】以上に示した酸化チタン膜の形成結果のごとく、成膜温度 100℃において、屈折率 2.25 の均質な酸化チタン膜が、高い成膜速度で、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に形成できた。酸化チタン膜成膜後の、ポリエチレンテレフタレートフィルムは、伸 ★

<酸化チタン膜測定結果>

膜厚
 成膜速度
 組成
 屈折率 ($\lambda = 550 \text{ nm}$)

酸化チタンの構造は、アモルファスであった。

【0085】成膜温度 -20℃で酸化チタン膜を成膜後の、ポリエチレンテレフタレートフィルムは、全く伸び、変形がなかった。しかし、酸化チタン膜の屈折率が 1.80 で、一般に反射防止層の高屈折率層として必要とされる 2.0 の屈折率を得られず、使用に供するのには不適なものとなった。これは、屈折率が 2.0 に満た 40
 ないものは酸化チタン膜自体の成膜が不完全であって、☆

<酸化チタン膜測定結果>

膜厚
 成膜速度
 組成
 屈折率 ($\lambda = 550 \text{ nm}$)

酸化チタンの構造は、アモルファスであった。

【0088】以上に示した酸化チタン膜の形成結果のごとく、成膜温度 200℃においては、屈折率 2.39 の酸化チタン膜は形成されたが、基材のポリエチレンテ 50

*以外は実施例 1 と同様の条件で、酸化チタン膜の形成を行った。また、酸化チタン膜の測定に使用した装置も、実施例 1 と同様であった。結果を以下に記す。

【0078】

210 nm
 2100 nm·m/min
 Ti : O : C = 31 : 57 : 12
 2.23

※テレフタレートフィルムは、わずかな伸び、変形もなく良好な状態であった。

【0080】（実施例 3）成膜温度が 100℃であること以外は実施例 1 と同様の条件で、酸化チタン膜の形成を行った。また、酸化チタン膜の測定に使用した装置も、実施例 1 と同様であった。結果を以下に記す。

【0081】

205 nm
 2050 nm·m/min
 Ti : O : C = 31 : 58 : 11
 2.25

★び、変形も少なく使用可能なものであった。

【0083】（比較例 1）成膜温度が -20℃であること以外は実施例 1 と同様の条件で、酸化チタン膜の形成を行った。また、酸化チタン膜の測定に使用した装置も、実施例 1 と同様であった。結果を以下に記す。

【0084】

260 nm
 2600 nm·m/min
 Ti : O : C = 23 : 49 : 27
 1.80

☆反射防止フィルムの製品として求められる基準を下回るからである。

【0086】（比較例 2）成膜温度が 200℃であること以外は実施例 1 と同様の条件で、酸化チタン膜の形成を行った。また、酸化チタン膜の測定に使用した装置も、実施例 1 と同様であった。結果を以下に記す。

【0087】

195 nm
 1950 nm·m/min
 Ti : O : C = 34 : 61 : 5
 2.39

フタレートフィルムが著しく伸び、変形してしまう不適な結果になった。

【0089】以上の結果を表 1 にまとめて示す。

【0090】

【表1】

試料	成膜温度 (°C)	高分子フィルムの伸び、変形	酸化チタン膜屈折率	総合評価
比較例1	-20	◎	×	×
実施例1	0	◎	◎	◎
実施例2	80	◎	◎	◎
実施例3	100	○	◎	○
比較例2	200	×	◎	×

注) 表中の高分子フィルムの材質は全てポリエチレンテレフタレート (T_g 90°C)

高分子フィルムの伸び、変形

◎: わずかな伸び、変形も無し ○: 伸び、変形わずかで使用可能
 ×: 著しい伸び、変形を生じた

酸化チタン膜の屈折率

◎: 2.0以上 ×: 2.0未満

【0091】表1より、成膜温度が-10~150°Cの条件においては、酸化チタン膜の屈折率も2.0以上で、一般に反射防止層の高屈折率層に要求される屈折率2.0以上を満たし、基材の高分子フィルムの伸び、変形もわずかで問題の無いレベルであった。さらに、高分子フィルムとして使用しているポリエチレンテレフタレートのT_g (90°C) より低い温度で、かつ-10°C以上の成膜温度で酸化チタン膜を形成したサンプルは、屈折率も2.0以上で良好であり、加えて基材の高分子フィルムのわずかな伸び、変形も無く、特に好適なサンプルを得られた。

【0092】-10°C未満の温度で成膜したサンプルは、形成された酸化チタン膜の屈折率が低く(1.80)、反射防止フィルムの高屈折率層としては不適なものであった。また、150°Cより高い温度で成膜したサンプルは、基材の高分子フィルムが熱のため、伸び、変形が著しく使用に供さないものであった。

【0093】(実施例4) 図5に示すように高分子フィルム30上にハードコート層31、中屈折率層32、高屈折率層33、低屈折率層34を形成し、反射防止フィルムを作成した。各層の形成条件を以下に記す。

【0094】<高分子フィルム(30)>
 ポリエチレンテレフタレートフィルム 厚さ100μm

【0095】<ハードコート層(31)>
 紫外線硬化型樹脂 PET-D31 (大日精化工業 *
 分光反射率測定 分光光度計

型番 UV-3100PC メーカー 島津製作所

【0101】(比較例3) 図5に示す高屈折率層33の形成条件を比較例1と同様にした他は、実施例4と同様の条件で反射防止フィルムを作成した。

【0102】上記条件で形成した反射防止フィルムは、高分子フィルムのわずかな伸び、変形も無く、良好な状態であった。しかし、図7に示したように、人間が感知し易い550nm近傍での反射率が高く、反射防止効果が劣るものであった。このときの視感度反射率は1.6%と高く、不適なものであった。

*(株)

塗工により形成

紫外線硬化条件 480mJ

厚さ 6μm

【0096】<中屈折率層(32)>

20 ZrO₂微粒子コーティング液No. 1221 (ZrO₂微粒子100重量部にたいし、バインダー(電離放射線硬化型有機ケイ素化合物)0.3重量部よりなるコーティング液: 住友大阪セメント(株))

ワイヤーバー塗工により形成

紫外線硬化条件 480mJ

厚さ88nm

【0097】<高屈折率層(33)>実施例2と同様の条件で形成。

30 【0098】<低屈折率層(34)>SiO₂層をプラズマCVD法で形成。

【0099】上記条件で形成した反射防止フィルムは、高分子フィルムのわずかな伸び、変形も無く、良好な状態であった。上記条件で作成した反射防止フィルムの反射分光特性を図6に示す。図6より、人間が感知し易い550nm近傍での反射率が低く、反射防止効果が良好であった。このときの視感度反射率は、0.7%と良好な値を示した。

【0100】分光反射率は、以下の装置で測定した。

【0103】(実施例5) 実施例5は、図2に示す装置を用いたものである。実施例5では、厚さ100μmのポリエチレンテレフタレート(PET)上にハードコート6μm及び中屈折率層88μmを順次コーティングしたものをを用いた。また図2に示す反応室aでは酸化チタン膜を、反応室b、cではシリカ膜を形成するようにした。高周波電源として13.56MHzのRF電源を用い、連続成膜時の基材である高分子フィルムの送り速度は、20m/minとした。その他の条件は、以下に

示す通りである。

<酸化チタン成膜条件（反応室a）>

印加電力	30kW
圧力	50mTorr
チタンテトライソプロポキシドガス流量	1slm
酸素ガス流量	10slm
成膜用ドラム表面温度（成膜温度）	-20℃

【0105】

<シリカ成膜条件（反応室b、c）>

印加電力	30kW
圧力	50mTorr
HMDSO流量	1slm
酸素ガス流量	10slm
成膜用ドラム表面温度（成膜温度）	-20℃

【0106】上記のガス流量単位slmは、standard liter per minuteのことである。

【0107】以上の条件で基材フィルム上に形成した積層膜の測定結果を以下に示す。

【0108】<積層膜測定結果>積層膜の層構成を図3に示す。また、当該積層膜の反射スペクトルより視感度反射率を測定したところ、0.39%を得た。反射スペクトルを図8に示す。

【0109】そして、基材フィルムは、わずかな伸び、変形も無く良好な状態であった。また、当該積層膜を構成する各膜についてピール試験を行ったところ、全ての層が1kg/cm以上の密着強度を持っていることが分かった。

【0110】さらに、本実施例により積層膜が形成された基材フィルムをLCD上に貼付けたところ、照明等による写り込みが低減することを目視により確認した。

【0111】（実施例6）上記実施例5と同様に図2に示すプラズマCVD装置を用いて積層膜を形成した。本実施例で基材として厚さ100μmのポリエチレンテレフタレート（PET）を用いた。また、本実施例においては、上記実施例5と異なり、まず3つの反応室（a、b、c）の全てにおいて酸化チタン膜を形成し、その後全ての反応室内でシリカ膜を形成した。そして、この工程を2回繰り返すことにより酸化チタン膜—シリカ膜—酸化チタン膜—シリカ膜たる積層膜を形成した。

【0112】なお、酸化チタン膜及びシリカ膜それぞれの成膜条件は上記実施例5と同様とした。

【0113】<積層膜測定結果>積層膜の層構成を図4に示す。ここで各膜の厚さは基材フィルムの送り速度により調整したものである。また、図4に示す積層膜の反射スペクトルより視感度反射率を測定したところ、0.35%を得た。当該積層膜の反射スペクトルを図9に示す。基材フィルムは、わずかな伸び、変形も無く良好な状態であった。

【0114】また、当該積層膜を構成する各膜について

【0104】

ピール試験を行ったところ、全ての層が1kg/cm以上の密着強度を持っていることが分かった。

【0115】さらに、本実施例により積層膜が形成された基材フィルムをLCD上に貼付けたところ、照明等による写り込みが低減することを目視により確認し、上記実施例5と同様の結果を得た。

【0116】（比較例4）上記実施例5と同様の層構成（図3参照）をもつ反射防止フィルムを熱CVD法で形成した。成膜を行う際の原料においても上記実施例5と同様の原料とし、成膜室の温度は400℃とした。

【0117】しかしながら、基材フィルムは熱により変形してしまい、反射防止フィルムを作製することは不可能であった。

【0118】（比較例5）次に上記実施例5と同様の層構成（図3参照）をもつ反射防止フィルムをスパッタ法で作製した。成膜速度は、酸化チタン膜については約50nm/min、シリカ膜については約100nm/minで行った。

【0119】当該スパッタ法により形成した層構造を図10に、またその反射スペクトルを図11に示す。

【0120】図10と図3とを比較すると、スパッタ法においては本発明の実施例とほぼ同様の層構成を形成することが可能であることが分かる。しかしながら、図11に示す反射スペクトルより視感度反射率を測定すると、本発明の実施例5が0.39であるのに対し、スパッタ法により形成したものは0.41であることが分かった。また、各層のピーク試験を行ったところ、本発明の実施例5により形成した層が1kg/cm以上の密着強度を持っていたのに対し、スパッタ法により形成した層は、約550g/cmと低い値であった。

【0121】よって、スパッタ法においては、本発明の実施例とほぼ同様の層構成をもつ反射防止フィルムを作製することは可能であるが、反射防止フィルムとしての性能は本発明の反射防止フィルムに比べて劣ることということが分かった。

【0122】（比較例6）さらに、上記実施例5と同様

の層構成（図 3 参照）をもつ反射防止フィルムを真空蒸着法により作製した。この際、 Ti_2O_3 と SiO_2 を原料として用いた。成膜速度は、酸化チタン膜については約 100 nm/min 、シリカ膜については約 200 nm/min で行った。

【0123】当該真空蒸着法により形成した層構造を図 12 に、またその反射スペクトルを図 13 に示す。

【0124】図 12 より真空蒸着法においても、上記スパッタ法と同様に層構成においては、本発明の実施例 5 と同様の層構成を形成することが可能であることが分かる。しかしながら、図 13 に示す反射スペクトルより視感度反射率を測定すると、本発明の実施例 5 が 0.39 であるのに対し、真空蒸着法により形成したものは 0.41 であることが分かった。また、各層のピーク試験を行ったところ、本発明の実施例 5 により形成した層が 1 kg/cm 以上の密着強度を持っていたのに対し、真空蒸着法により形成した層は、約 200 g/cm と低い値であった。

【0125】よって、真空蒸着法においては、本発明の実施例 5 とほぼ同様の層構成をもつ反射防止フィルムを作製することは可能であるが、上記スパッタ法と同様に反射防止フィルムとしての性能は本発明の反射防止フィルムに比べて劣ることということが分かった。

【0126】以上、それぞれの実施例と比較例とから明らかのように、本発明の実施例においては、基材の高分子フィルムの伸び、変形も無く、かつ、高屈折率層が高い屈折率を有するため反射防止効果が高い反射防止フィルムが得られる。

【0127】なお、上記の実施例及び比較例において形成された積層膜の膜厚は、各層の光学特性を考慮して視感度反射率が最小になるように設定した。例えば、実施例 4 に示す高屈折率層や低屈折率層においては、図 1 に示す装置を用いて各層を形成する際にフィルム送り速度の調整により所望の膜厚を得ている。

【0128】

【発明の効果】高分子フィルム上に酸化チタン膜及びシリカ膜等を成膜する際にプラズマ CVD 法を用いることにより、当該フィルムの表面温度を $-10 \sim 150^\circ\text{C}$ に保持することができ、よってフィルムの分解、伸び、変形を生じることなく酸化チタン膜を成膜することが可能となる。また、シリカ膜は酸化チタン膜と比べ屈折率が低く、反射率も小さいことから、反射防止フィルムの最外層として用いた場合に反射防止効果が大きくなり、シリカ膜は比較的その表面エネルギーが小さいため防汚性、撥水性を備えている。従って、反射防止フィルムに防汚性、撥水性をも付与することができる。このよう

に、本発明により形成したフィルムは反射防止フィルムとしての利用に好適である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の製造方法を説明するための概略図である。

【図 2】本発明の製造方法を説明するための概略図である。

【図 3】本発明の反射防止フィルムの一態様である実施例 5 の積層膜の層構成を示す概略断面図である。

10 【図 4】本発明の反射防止フィルムの他の態様である実施例 6 の積層膜の層構成を示す概略断面図である。

【図 5】実施例 4 の反射防止フィルムの断面を示す概略図断面図である。

【図 6】実施例 4 の反射防止フィルムの反射分光特性である。

【図 7】比較例 3 の反射防止フィルムの反射分光特性である。

【図 8】実施例 5 の積層膜の反射分光特性である。

【図 9】実施例 6 の積層膜の反射分光特性である。

20 【図 10】比較例 5 の積層膜の層構成を示す概略断面図である。

【図 11】比較例 5 の積層膜の反射分光特性である。

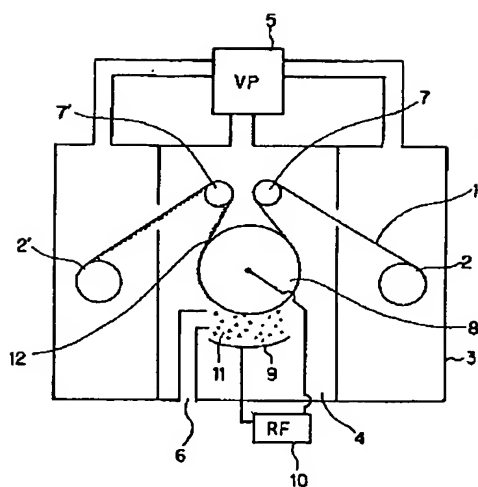
【図 12】比較例 6 の積層膜の層構成を示す概略断面図である。

【図 13】比較例 6 の積層膜の反射分光特性である。

【符号の説明】

- 1、21、30…高分子フィルム
- 2、22…基材巻きだし部
- 2'、26…基材巻き取り部
- 30 3、23…真空容器
- 4、a、b、c…反応室
- 5…真空ポンプ
- 6、a2、b2、c2…原料ガス導入口
- 7…反転ロール
- 7'…反転ロール
- 8、24…成膜用ドラム
- 9、a1、b1、c1…電極
- 10…電源
- 11…プラズマ
- 40 12…酸化チタン膜
- 25…隔離壁
- 31…ハードコート層
- 32…中屈折率層
- 33…高屈折率層
- 34…低屈折率層

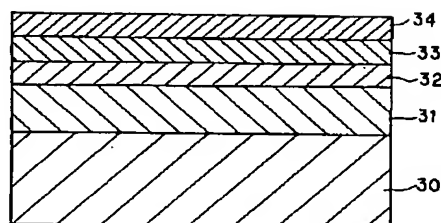
【図 1】



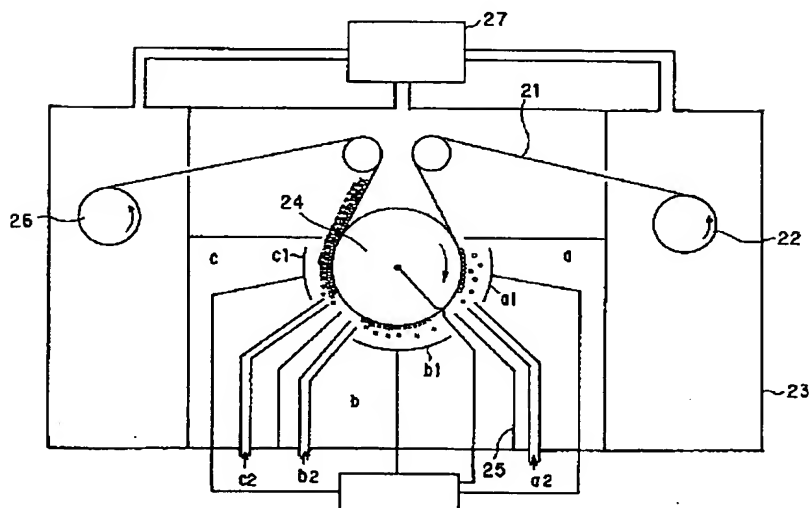
【圖3】

低屈折率層（シリカ層）	104.0 μm
酸化チタン層	18.4 μm
中屈折率層	88.0 μm
ハードコート層	6.0 μm
PETフィルム	100.0 μm

【図5】



【図2】



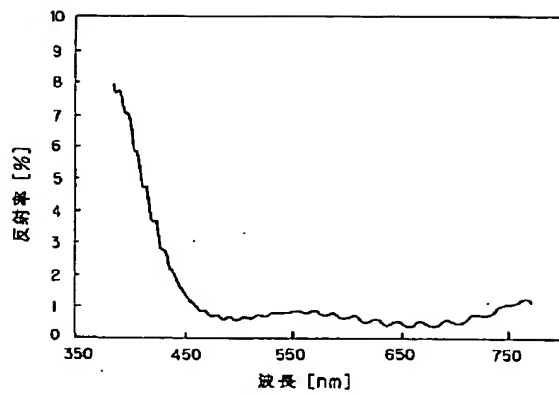
【図 4】

低屈折率層（シリカ層）	106.4 μm
酸化チタン層	33.6 μm
低屈折率層（シリカ層）	38.8 μm
酸化チタン層	20.8 μm
PETフィルム	100.0 μm

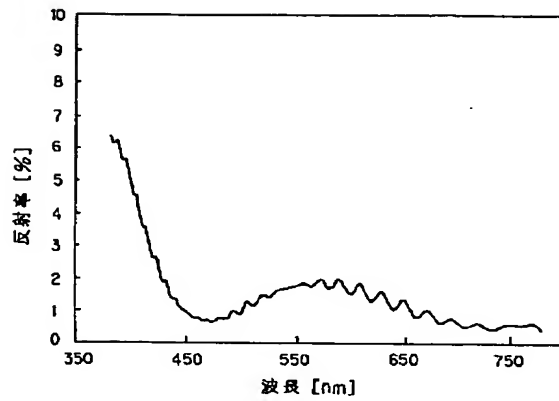
【図 10】

シリカ	104.6 μm
酸化チタン	18.3 μm
中屈折率層	88.0 μm
ハードコート層	6.0 μm
PETフィルム	100.0 μm

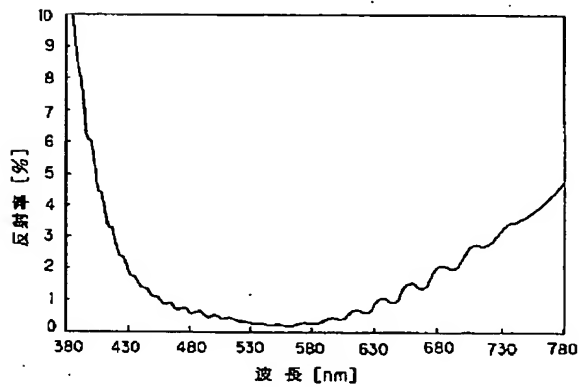
【図6】



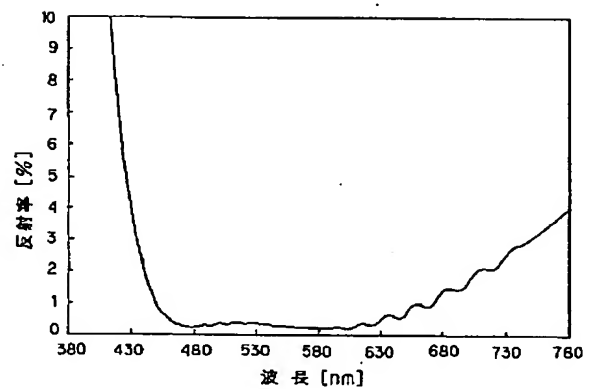
【図7】



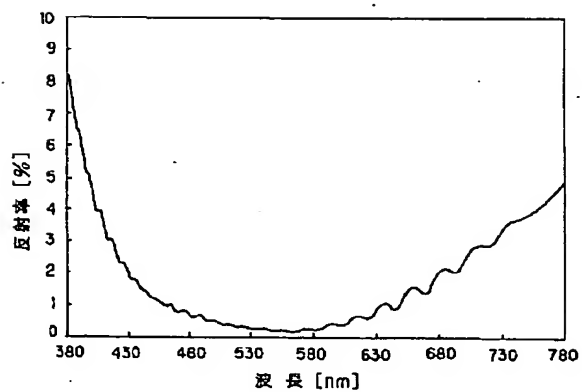
【図8】



【図9】



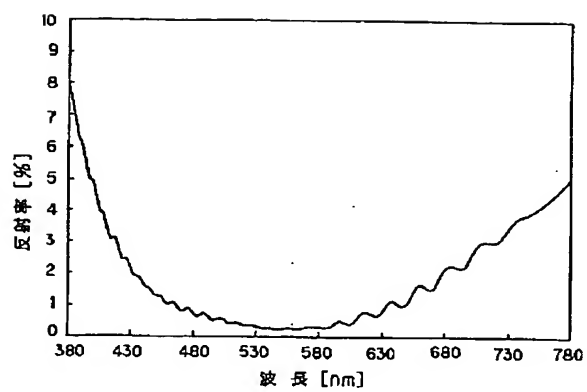
【図11】



【図12】

シリカ	103.4 μm
酸化チタン	26.8 μm
中屈折率層	88.0 μm
ハードコート層	6.0 μm
PETフィルム	100.0 μm

【図13】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

ターモート (参考)

G 0 2 B 1/11

G 0 2 F 1/1335

G 0 2 F 1/1335

G 0 2 B 1/10

A

// C 0 8 L 1:12

67:00

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成15年7月3日(2003. 7. 3)

【公開番号】特開2000-336196(P2000-336196A)

【公開日】平成12年12月5日(2000. 12. 5)

【年通号数】公開特許公報12-3362

【出願番号】特願2000-81810(P2000-81810)

【国際特許分類第7版】

C08J 7/06 CFD
CEP

B32B 9/00
27/36

G23C 16/30

G02B 1/11

G02F 1/1335

// C08L 1:12
67:00

【F I】

C08J 7/06 CFD Z
CEP Z

B32B 9/00 A
27/36

G23C 16/30

G02F 1/1335

G02B 1/10 A

【手続補正書】

【提出日】平成15年3月24日(2003. 3. 24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】 積層フィルムの製造方法および反射防止フィルム、ディスプレイ装置、液晶ディスプレイ装置

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子フィルムの温度制御が可能なプラズマCVD装置を用い、-10～150℃の範囲内の温度に制御された高分子フィルム上に少なくとも一層の酸化チタン膜を形成することを特徴とする積層フィルムの製造方法。

【請求項2】 前記プラズマCVD装置を用い、-10

～150℃の範囲内の温度に制御された高分子フィルムに少なくとも一層のシリカ膜を形成することを特徴とする請求項1記載の積層フィルムの製造方法。

【請求項3】 前記プラズマCVD装置が、少なくとも原料ガスが導入される反応室と、温度コントロール可能な成膜用ドラムと、前記成膜用ドラムとの間にプラズマを発生させるプラズマ発生用手段を有し、前記成膜用ドラムによりウェブ状の高分子フィルムが連続的に原料ガスが導入された反応室内に搬送されることにより、前記高分子フィルムの温度制御が行なわれると同時に前記高分子フィルム上に膜が形成される装置であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の積層フィルムの製造方法。

【請求項4】 前記反応室が、前記成膜用ドラムの外周に沿って複数配置されていることを特徴とする請求項3に記載の積層フィルムの製造方法。

【請求項5】 屈折率が2.0以上2.9以下(波長λ=550nm)の少なくとも一層の酸化チタン膜が、高分子フィルム上にプラズマCVD法により積層されてなることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項6】 前記高分子フィルムの前記酸化チタン膜が形成された面に、高分子フィルム上にプラズマCVD

法により積層されてなるシリカ膜が形成されていることを特徴とする請求項5記載の反射防止フィルム。

【請求項7】 最外層が前記シリカ膜であることを特徴とする請求項6記載の反射防止フィルム。

【請求項8】 前記高分子フィルム上にハードコート層が形成され、前記ハードコート層上に前記プラズマCVD法で形成された膜が積層されていることを特徴とする請求項5から請求項7までのいずれかの請求項に記載の反射防止フィルム。

【請求項9】 前記ハードコート層上に中屈折率層が形成されていることを特徴とする請求項8記載の反射防止フィルム。

【請求項10】 前記高分子フィルムが一軸または二軸延伸ポリエステルフィルム、またはトリアセチルセルロースフィルムであることを特徴とする請求項5から請求項9までのいずれかの請求項に記載の反射防止フィルム。

【請求項11】 前記請求項5から請求項10までのいずれかの請求項に記載の反射防止フィルムが用いられていることを特徴とするディスプレイ装置。

【請求項12】 前記請求項5から請求項10までのいずれかの請求項に記載の反射防止フィルムが用いられていることを特徴とする液晶ディスプレイ装置。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラズマCVD法で高分子フィルム上に酸化チタン膜等を形成するための積層フィルムの製造方法、およびこの製造方法により得られる反射防止フィルム、並びにこれを用いたディスプレイ装置に関する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような実状のもとなされたものであって、高分子フィルム基材上に、反射防止層用の酸化チタン膜等を形成する場合に

において、高分子フィルムの分解、伸び、変形の生じない温度で成膜が可能で、かつ、成膜速度が高く、加えて、反射防止フィルムとして使用可能な光学的性能を有する積層フィルムの製造方法、およびその製造方法により得られる反射防止フィルム、並びにこれを用いたディスプレイ装置を提供することを目的とする。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】上記請求項5から請求項9までのいずれかの請求項に記載の発明においては、請求項10に記載するように、上記高分子フィルムが一軸または二軸延伸ポリエステルフィルム、またはトリアセチルセルロースフィルムであることが好ましい。ポリエステルフィルムは、透明性、耐熱性に優れているため、種々の用途における反射防止フィルムとして用いることができ、またトリアセチルセルロースフィルムも光学異方性を持ってないという点でポリエステルフィルムと同様に反射防止フィルムに適しているからである。また、請求項11に記載するように、前記請求項5から請求項10までのいずれかの請求項に記載の反射防止フィルムが用いられていることを特徴とするディスプレイ装置を提供し、請求項12に記載するように、前記請求項5から請求項10までのいずれかの請求項に記載の反射防止フィルムが用いられていることを特徴とする液晶ディスプレイ装置を提供する。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0068

【補正方法】変更

【補正内容】

【0068】なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。また、本発明の反射防止フィルムはディスプレイ装置、例えば、液晶ディスプレイ装置に好適に用いることが可能である。